

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/34809 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 18/69, 18/76, F16L 59/14, C08L 75/14

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03339

(22) Date de dépôt international :
26 octobre 2001 (26.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/13809 27 octobre 2000 (27.10.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, Cours Michelet, F-92800 PUTEAUX
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BONNET,
Evelyne [FR/FR]; 18, Grande Avenue, F-60260 LA
MORLAYE (FR). MARTIN, Laurent [FR/FR]; 37, allée
rue Thiers, Résidence Touzeau, F-27400 BERNAY (FR).
EGRET, Hélène [FR/FR]; 59, rue Cauchoise, F-76000
ROUEN (FR).

(74) Mandataire : CHAILLOT, Geneviève; Cabinet CHAIL-
LOT, 16/20, avenue de l'Agent Sarre, B.P. n° 74, F-92703
COLOMBES Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

WO 02/34809 A1

(54) Title: POLYURETHANE ELASTOMER GEL INSULATING COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION ISOLANTE A BASE DE GEL ELASTOMERE POLYURETHANE ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns the use of a thermally insulating composition in the form of a crosslinked polyurethane elastomer gel, obtained by reacting a polyol, and at least a polyisocyanate in the presence of an inert organic filler, for thermal insulation of pipes contained in a duct for transferring products.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'une composition d'isolation thermique sous forme de gel élastomère polyuréthane réticulé, obtenu par la réaction d'au moins un polyol, et d'au moins un polyisocyanate en présence d'au moins une charge organique inerte, pour l'isolation thermique des canalisations contenues dans une conduite de transfert de produits.

- 1 -

COMPOSITION ISOLANTE A BASE DE GEL ELASTOMERE POLYURETHANE
ET SON UTILISATION.

La présente invention se rapporte au domaine de l'isolation thermique, particulièrement à l'isolation thermique de conduits de transport ou de transfert de matériaux. Elle décrit l'utilisation d'une composition isolante, sous la forme d'un élastomère polyuréthane réticulé, obtenu par la réaction d'un polyol et d'un polyisocyanate en présence d'une charge organique chimiquement inerte vis à vis des isocyanates, laquelle charge est de préférence au moins un liquide isolant thermique.

La présente invention trouve son application dans les domaines techniques mettant en œuvre des conduits ou des canalisations de transfert, d'évacuation ou de transport de matériaux liquides plus ou moins visqueux et nécessitant la conservation de la température des matériaux pendant leur transport, ou de limiter les pertes de chaleur ou le réchauffement des conduits de transport en cas d'arrêts. On peut citer par exemple le domaine de transport de produits pétroliers à partir d'un puit terrestre ou sous-marin, de conduites d'eau chaude pour le chauffage urbain, de conduites de réchauffage ou de refroidissement de lignes industrielles, le domaine de la climatisation et les installations nécessitant la conservation et la chaleur ou du froid, l'isolation bâtiment.

Dans ces domaines, on est souvent confrontés aux problèmes d'échange thermique et de la conservation de la température des produits transportés. En effet, une mauvaise isolation peut causer divers ennuis. Par exemple, les produits visqueux sont transportés à plus ou moins haute température. Une mauvaise isolation avec le milieu environnant moins chaud provoque une baisse de température, une augmentation de la viscosité du produit transporté, un ralentissement du débit, pouvant aller jusqu'à un dépôt de matière, ou la gélification et le

- 2 -

bouchage du conduit, avec des conséquences graves s'il y a arrêt de production en ligne.

On peut noter aussi qu'une augmentation de température d'un produit transporté peut détruire les propriétés de ce produit et éventuellement le dégrader
5 entièrement, en cas de transport de produits volatils, créer des surpressions et des risques de détérioration des conduits et des risques d'explosion.

Il est donc nécessaire d'isoler thermiquement les
10 conduits servant pour le transport ou le transfert de matériaux, en particulier les matériaux liquides plus ou moins visqueux, avec des matériaux isolants faciles à mettre en œuvre sur le lieu même d'application, en particulier faciles à mouler entre les parois de
15 l'enveloppe et de la conduite, avec une bonne adhésion et une bonne étanchéité de l'ensemble et avec des performances élevées de résistance à la compression, plus particulièrement dans les conditions de transport par pipes sous-marins en grande profondeur.

Pour résoudre les problèmes évoqués précédemment, l'invention de la demanderesse propose d'isoler les conduits à l'aide d'un gel polyuréthane d'isolation thermique obtenu par la réaction d'au moins un polyol avec
20 au moins un polyisocyanate, en présence d'au moins une charge organique chimiquement inerte vis à vis des isocyanates, ladite charge organique étant de préférence à
25 base d'au moins un liquide isolant thermique.

En effet, la demanderesse a trouvé que l'isolation avec ce type de gel permet de :

- 30 - obtenir des λ (lambda : conductivité thermique) très faibles, avec une résistance élevée à la compression. Ce qui n'est pas le cas des élastomères chargés de matériaux solides tels que billes de verre creux, fibres, liège ... En fait, le comportement du gel est
35 proche de celui d'un liquide incompressible
- pouvoir moduler facilement le module élastique ou la densité

-3-

- offrir des modes de mise en œuvre aisée tels que l'injection ou le prémoulage
- fabriquer des conduits de transfert, plus ou moins souples, thermiquement isolés et enroulables sur bobines, avec une parfaite adhésion du matériau isolant moulé et une étanchéité garantie de l'ensemble.

Le conduit de transport peut se présenter sous différentes formes, mais de préférence tubulaire, de même que l'enveloppe autour du conduit de transport. Le conduit de transport, tout comme l'enveloppe extérieure peuvent être en métal, comme le fer, l'acier, le cuivre, l'aluminium et les alliages métalliques mais peuvent être également en matières synthétiques polymériques comme le polypropylène, le polyéthylène, le PVC, les polyamides, les polyuréthanes ou tout autre polymère transformable en tubes, en plaques ou en enveloppes. L'option d'enveloppes en matières polymères citées plus haut est une option d'autant plus pratique et efficace que la solution de l'invention, permettant l'obtention d'un gel ayant des performances d'incompressibilité équivalentes à un liquide, rend possible l'utilisation de matériaux d'enveloppe moins rigides, plus légers et moins difficiles à mettre en œuvre et, par conséquent, moins coûteux globalement.

L'enveloppe extérieure peut être de préférence une couche épaisse plus ou moins rigide, de quelques millimètres à plusieurs centimètres d'épaisseur, mais peut se présenter aussi sous forme de film souple ou semi rigide.

L'espace libre entre le conduit de transport et l'enveloppe extérieure, où sera appliqué le gel isolant, peut être variable et sera défini en fonction du degré d'isolation souhaité, calculé à partir du coefficient d'isolation du gel et des températures à maintenir.

D'autres matériaux isolants peuvent être utilisés en combinaison avec le gel isolant, par superposition ou intercalage de différentes couches d'isolation.

- 4 -

On peut combiner le gel polyuréthane avec une mousse isolante, telle que les mousses en polyuréthane rigide isolantes, les mousses syntactiques, les mousses de polyoléfines, le polystyrène expansé ou des isolants minéraux, comme la laine de verre ou la laine de roche. Ces matériaux compacts ou expansés, pouvant constituer l'enveloppe extérieure, à l'intérieur de laquelle se trouve le gel appliqué sur ce conduit de transport. Le gel isolant de la présente invention présente vis-à-vis de ces matériaux isolants courants au moins l'avantage essentiel de résistance à la compression. Tous les matériaux isolants courants ont l'inconvénient de s'écraser sous compression s'il n'y a pas la protection d'une enveloppe rigide entourant la matériau isolant.

Un autre avantage de l'invention est de pouvoir mettre en œuvre la composition sous forme liquide, sur les lieux mêmes de l'utilisation, ou sous forme de gel réticulé prémoulé.

Par exemple, le liquide, avant réticulation et transformation en gel, peut être coulé ou injecté entre le conduit de transport et l'enveloppe extérieure, la réticulation s'opérant in situ, mais aussi l'isolant peut être appliqué sous forme de gel réticulé prémoulé, sous forme de plaques, de bandes ou d'objets moulés aux dimensions définies par l'objectif d'isolation à atteindre.

L'avantage de la composition de l'invention sous forme de gel, outre les très bonnes performances d'isolation thermique, est l'aptitude du gel à remplir tous les espaces vides et interstices, à adhérer sur de nombreux substrats par effet de tack, à se déformer sous contrainte, en répartissant les pressions, avec un comportement équivalent à celui d'un liquide incompressible. Les gels, tels que décrits dans l'invention, possèdent une très bonne reprise élastique et retrouvent leur forme initiale, une fois les contraintes éliminées. La résistance aux hautes pressions et la facilité de mise en œuvre in situ, sur le lieu même

- 5 -

d'utilisation, sont des avantages particuliers pour l'isolation thermique de conduites de transport sous-marines.

Les gels élastomères de l'invention assurent en plus
5 de l'isolation une fonction d'étanchéité aux liquides et aux gaz.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation d'une composition d'isolation thermique, sous la forme d'un gel isolant, pour l'isolation de canalisations
10 contenues dans une conduite de transfert de produits. Le gel isolant étant obtenu à partir d'une composition réticulable contenant au moins un polyol, au moins un polyisocyanate et au moins une charge organique chimiquement inerte, de préférence liquide.

La composition isolante réticulable, selon la
15 présente invention, comprend donc au moins un polyol, au moins un polyisocyanate de fonctionnalité ≥ 2 , éventuellement un catalyseur de réticulation et une quantité suffisante d'au moins une charge organique
20 chimiquement inerte, de préférence liquide.

Après réticulation, la composition selon la présente invention se trouve sous la forme d'un solide homogène caoutchouteux présentant une très faible exsudation ou absence d'exsudation.

Selon la présente invention, on utilisera une
25 quantité pondérale de charge organique chimiquement inerte, vis-à-vis des polyisocyanates, supérieure à 20% en poids, de préférence une quantité de 50 à 95% et plus préférentiellement de 60 à 90% en poids du total de la
30 composition isolante réticulable.

Selon la présente invention, la charge organique chimiquement inerte vis-à-vis des polyisocyanates, est un liquide isolant, compatible avec les polyols et les polyisocyanates. Cette charge liquide isolant peut être
35 choisie parmi les plastifiants, tels que les huiles, résines et dérivés hydrocarbonés, les hydrocarbures ou carburants, les alkylbenzènes et les esters liquides.

- 6 -

Plus particulièrement, elle est choisie parmi :

- 1) les paraffines amorphes ou semi-cristallines (à point de fusion $\leq 50^{\circ}\text{C}$), y compris les cires animales, les cires végétales (par exemple Candilla, Carnauba majoritairement composées d'un mélange d'esters aromatiques et aliphatiques), les paraffines minérales et les paraffines de synthèse (cires de polyéthylène, paraffines chlorées ...). Celles qui intéressent le plus l'invention sont les paraffines "minérales" : dérivées du pétrole. Elles sont principalement constituées de n-alcanes. Les paraffines sont microcristallines, fragiles et composées à 40-90% en poids de paraffines normales, le reste étant constitué d'isoalcanes et cycloalcanes en $\text{C}_{18}\text{-C}_{36}$. Elles sont obtenues par distillation du brut. Ensuite, une décoloration est opérée généralement par hydrogénation ou percolation. Plus préférentiellement sont choisies parmi les paraffines : les n- ou iso-paraffines en $\text{C}_{18}\text{-C}_{20}$ et leurs mélanges ou les paraffines chlorées. Des exemples typiques de paraffines sont :
 - le n-heptadécane, le n-octadécane, le n-nonadécane, le n-eicosane, le n-heneicosane, le n-docosane ou des mélanges de ces paraffines, comme le LINPAR 18-20 de la société CONDEA
- 2) les résines ou huiles naphténiques, plus particulièrement en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$: les huiles naphténiques sont aussi des dérivés du pétrole qui sont des dérivés liquides en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ hydrogénés. Une huile minérale est en effet constituée de paraffines, de naphtènes, d'aromatiques et de polyaromatiques. Comme décrit ci-dessus, les paraffines sont des n-alcanes ou alcanes branchés. La structure naphténique est en fait un cycloalcane avec au moins un cycle à 6 carbonés (voir 5 ou 7). Enfin dans les dérivés aromatiques, on distingue les aromatiques ou polyaromatiques. On distingue généralement parmi les huiles de brut deux types : les huiles naphténiques

- 7 -

et les huiles aromatiques. Le NYFLEX 820 produit par NYNAS est un exemple typique d'huile naphénique. Il possède un taux d'aromatiques de 16%.

- 3) les carburants, lourds et légers et plus particulièrement le kérosène, diesel, etc. Cette famille de produits est plus particulièrement préférée.
 - 4) les alkylbenzènes tels que les décylbenzènes, les docécylbenzènes.
 - 5) les esters qui sont par exemple des produits de réaction d'alcools polyvalents tels que le pentaérythritol avec des acides carboxyliques monovalents tels que l'acide n-heptanoïque ; les phtalates d'alkyle tels que le phtalate de dibutyle et de diéthyle.
 - 6) les composés alkylpolyaromatiques comme : le mélange d'isomères du dibenzyltoluène (DBT), le monoisopropylbiphényle (MIPB), les phénylxylyléthanes (PXE) ; les mélanges de benzyltoluènes et dibenzyltoluènes tels que ceux décrits notamment dans le brevet européen n° 136230-B1 ; les mélanges de mono- et bis (méthylbenzyl)xylènes tels que ceux décrits dans la demande de brevet européen n° 0500345 ; les mélanges de benzyltoluène et de diphenyléthane.
 - 7) les huiles végétales telles que les huiles de colza et les huiles de maïs, ainsi que la combinaison d'au moins deux des liquides isolants précédemment mentionnés.
- De préférence, on utilisera comme charge organique chimiquement inerte les huiles naphéniques ou les n-paraffines ou des mélanges de n-paraffines ou les carburants. Les carburants et plus particulièrement les carburéacteurs comme le kérosène sont encore plus préférés.

Selon la présente invention, le polyisocyanate utilisé peut être choisi parmi les polyisocyanates aromatiques, aliphatiques, cycloaliphatiques et ceux qui

- 8 -

contiennent dans leur molécule un cycle isocyanurate, ayant au moins deux fonctions isocyanate dans leur molécule, susceptibles de réagir avec des fonctions hydroxyle d'un polyol pour former un réseau polyuréthane tri-dimensionnel provoquant la réticulation de la composition.

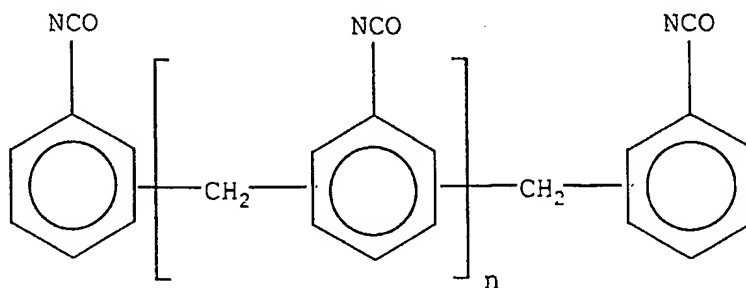
A titre d'illustration de polyisocyanates aromatiques utilisables selon la présente invention, on citera le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI), les MDI polymériques, le triphényl-méthane triisocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanate aliphatique utilisable selon la présente invention, on citera le biuret du diisocyanate-1,6 hexane.

A titre d'illustration de polyisocyanates cycloaliphatiques, on citera l'isophorone diisocyanate (IPDI), le cyclohexyldiisocyanate (CHDI), le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate.

Un polyisocyanate polymère peut aussi être utilisé, qui comprend dans sa chaîne au moins deux motifs portant chacun au moins une fonction isocyanate.

Avantageusement, on utilise comme polyisocyanate polymère le produit de formule :



CAS Reg. Number (n° d'enregistrement CHEMICAL ABSTRACT) : 9016-87-9
qu'on désigne par PMDI.

La quantité de polyisocyanate selon la présente invention est choisie d'une façon telle que le rapport molaire NCO/OH est compris entre 0,5 et 2 et de préférence allant de 0,65 à 1,20.

- 9 -

Selon la présente invention, le polyol est choisi parmi les polydiènes polyols, les polyesters polyols, les polyéthers polyols pris séparément ou en mélange.

Selon la présente invention, le polydiène polyol est
5 de préférence un oligomère de diènes conjugués hydroxytéléchélique qui peut être obtenu par différents procédés tels que la polymérisation radicalaire de diènes conjugués ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde
10 d'hydrogène ou un composé azoïque tel que l'azobis-2,2[méthyl-2, N-(hydroxy-2éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphthalène dilithium.

15 Selon la présente invention, le diène conjugué du polyol polydiénique est choisi dans le groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le 1,3-pentadiène et le cyclopentadiène.

On ne sortirait pas de l'invention si on utilisait
20 des oligomères hydroxytéléchéliques de diènes conjugués époxydés sur la chaîne ainsi que des oligomères hydrogénés hydroxytéléchéliques de diènes conjugués.

Selon la présente invention, les polyols polydiéniques peuvent avoir des masses molaires moyennes
25 en nombre au plus égales à 7 000 et de préférence comprises entre 1 000 et 3 000. Ils présentent des fonctionnalités allant de 1 à 5 et de préférence allant de 1,8 à 3 et une viscosité dynamique mesurée à 30°C au moins égale à 600 mPa.s.

30 A titre d'illustration de polyols polydiéniques, on citera les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la Société ATOFINA sous les dénominations Poly Bd[®] R 45 HT et Poly Bd[®] R 20 LM.

Selon la présente invention, la composition peut
35 comprendre en plus du polyol ou des polyols cités un ou plusieurs polyols de faible masse molaire.

Par polyol de faible masse molaire, on entend des polyols ayant des masses molaires allant de 50 à 800.

A titre d'illustration de tels polyols, on peut citer l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, les polyétherpolyols, le butane diol-1,4, l'hexane diol-1,6, l'éthyl-2 hexane diol-1,3, le N,N bis(hydroxy-2 propyl)aniline, le méthyl-3 pentanediol-1,5, le triméthylol propane, le pentaérythritol, le bis phénol A propoxylé commercialisé par la Société AKZO sous la dénomination DIANOL 320 et le mélange d'au moins deux polyols précités.

Dans l'éventualité où l'on utilise un polyol de faible masse molaire, le rapport molaire NCO/OH devra être calculé en tenant compte des fonctions hydroxyyles apportées par ledit polyol de faible masse molaire.

Dans l'éventualité où l'on utilise un catalyseur de réticulation, celui-ci peut être choisi dans le groupe comprenant des amines tertiaires, des imidazoles et des composés organométalliques.

A titre d'illustration d'amines tertiaires, on peut citer le diaza-1,4bicyclo[2.2.2]octane (DABCO), la N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène triamine.

A titre d'illustration de composés organométalliques, on peut citer le dibutyldilaurate d'étain, le dibutylacétate d'étain, les dérivés organiques du bismuth.

La composition réticulable de la présente invention peut être réalisée par mélangeage des divers constituants par tous moyens d'agitation suffisants pour assurer une bonne dispersion des constituants. Les composants peuvent être chauffés, si nécessaire, pour une meilleure homogénéisation. La composition peut contenir un ou plusieurs additifs tels que des antioxydants ou des inhibiteurs de corrosion.

La composition réticulable de l'invention présente l'avantage d'assurer une fonction d'isolation thermique de la ou des canalisation(s) passant dans la conduite du fait de sa faible conductivité thermique et d'empêcher toute convection. En outre, compte tenu de sa résistance à la

- 11 -

pression hydrostatique, la composition de la présente invention peut être utilisée tout particulièrement pour l'isolation thermique de canalisations contenues dans une conduite sous-marine de transfert. En effet, la densité de
5 la composition réticulable de l'invention peut être ajustée de façon à être proche voire inférieure à celle de l'eau de mer des fonds sous-marins.

La composition réticulable de l'invention, liquide lors de sa mise en œuvre, possède un très faible retrait
10 lors de sa réticulation, ce qui permet d'assurer une bonne interface entre le gel et les canalisations à enrober et un remplissage total des vides à l'intérieur de l'enveloppe contenant le gel, avec une très bonne adhésion de ce gel sur les parois de la conduite et de l'enveloppe.

15 Ci-après est décrite une coupe transversale d'une conduite afin d'illustrer l'invention.

De manière générale, une conduite comprend :

- une enveloppe qui est généralement en acier et peut être revêtue extérieurement par un revêtement anti-
20 corrosion ;
- diverses canalisations véhiculant les produits, éventuellement une canalisation dite de service ; ces canalisations pouvant être également revêtues extérieurement par un revêtement anti-corrosion, et
- 25 • un espace rempli par le matériau de remplissage qui est constitué par la composition isolante réticulable de l'invention.

La composition d'isolation réticulable peut être mise en place par tous moyens appropriés.

30 Notamment, il est possible dans un mode de réalisation de l'invention d'injecter dans un tronçon une composition réticulable préalablement préparée et présentant une fluidité suffisante pour permettre le remplissage total dudit tronçon contenant la (ou les)
35 canalisation(s). De préférence, la composition possède une viscosité inférieure à 200 mPa.s à la température de mise en œuvre qui est au plus égale à 80°C.

- 12 -

Ensuite, on laisse réticuler ladite composition. La composition isolante réticulée est caractérisée par une conductivité thermique λ (lambda) inférieure à 0,25 W/m.k.

Le temps de prise, qui est le temps nécessaire pour
5 que la composition selon la présente invention soit
totalement réticulée, peut varier dans une large mesure.
Cependant, ce temps de prise doit être ajusté d'une façon
telle que la composition selon la présente invention
puisse remplir totalement la conduite (sous-marine) et
10 puisse mouiller parfaitement la (ou les) canalisation(s) à
l'intérieur de ladite conduite pour assurer leur
isolation.

L'homme de l'art ajustera donc les proportions des
constituants de ladite composition et, éventuellement, les
15 quantités de catalyseur de réticulation à utiliser pour
obtenir le temps de prise adéquat.

La composition de la présente invention peut être
également utilisée pour parfaire l'isolation thermique de
canalisations comportant déjà un revêtement d'isolation
20 primaire.

Un deuxième objet de la présente invention concerne
une conduite sous-marine de transfert de produits
comprenant au moins une canalisation, éventuellement au
moins une canalisation dite de service, une enveloppe
25 tubulaire de protection dans laquelle passent lesdites
canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation
thermique mécaniquement caractérisée en ce que le matériau
d'isolation thermique est constitué par une composition
isolante sous la forme d'un gel obtenu à partir d'une
30 composition réticulable telle que définie pour
l'utilisation selon la présente invention.

Un troisième objet de la présente invention concerne
une conduite de chauffage urbain, comprenant au moins une
canalisation en PVC, transportant de l'eau chaude de la
centrale thermique vers les habitations, une enveloppe
35 tubulaire en matière plastique, PVC ou polyéthylène, de
protection dans laquelle passent lesdites canalisations et
un remplissage en un matériau d'isolation thermique

- 13 -

mécaniquement caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique est constitué par une composition isolante sous la forme d'un gel élastomère polyuréthane, telle que définie pour l'utilisation selon la présente invention.

Un quatrième objet de la présente invention concerne un procédé d'isolation thermique de conduit pour le transport de matériaux liquides à partir d'une composition isolante réticulable, telle que définie pour l'utilisation selon la présente invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) Mélange intime du composant polyol et du composant charge isolante liquide de ladite composition isolante
- b) Ajout au mélange de l'étape a) du composant polyisocyanate de ladite composition isolante, avec mélange intime de tous les composants
- c) Moulage par coulée ou injection du mélange résultant de l'étape b) dans l'interstice formé entre la surface extérieure du conduit et la surface intérieure de l'enveloppe protectrice
- d) Réticulation et solidification in situ pour obtenir le conduit isolé thermiquement prêt à l'emploi sur son lieu d'utilisation

Une variante de ce procédé consiste à réaliser les étapes c) et d) dans un moule pour obtenir des pièces prémoulées d'isolation thermique de conduit pour transport de matériaux, avec assemblage autour du conduit.

Un dernier objet de la présente invention concerne des pièces prémoulées d'isolation thermique de conduit, obtenues selon ladite variante de procédé, avant assemblage autour du conduit.

Ci-après, nous donnons des exemples de réalisation de compositions réticulables utilisables selon la présente invention.

Les compositions ont été préparées en utilisant les constituants suivants :

- 14 -

- Poly Bd[®] 45 HT (ci-après désigné par Poly Bd[®]) : polybutadiène hydroxylé de masse moléculaire moyenne en nombre Mn égale à 2800 (déterminée par chromatographie d'exclusion stérique), présentant un indice d'hydroxyle I_{OH} exprimé en milliéquivalents par gramme de résine (meq/g) égal à 0,83, une viscosité égale à 5 000 mPa.s à 30°C et une densité égale à 0,90.
- Un mélange de n-paraffines dont le composant principal est le n-octadécane (LINPAR 18-20 de CONDEA).
- Une résine naphténique, type Nyflex 820, produite et commercialisée par NYNAS.
- Un prépolymère tel que l'UREFLEX MU 55 commercialisé par Baulé.
- Isonate M 143 (ci-après désigné par Isonate) commercialisé par la Société DOW CHEMICAL : MDI polymérique présentant une teneur en NCO égale à 29,16%, une fonctionnalité égale à 2,2 et une viscosité à 20°C égale à 130 mPa.s.
- Dibutyldilaurate d'étain (catalyseur de réticulation) ci-après désigné par DBTL (FASCAT 4220CL).
- "No Air" liquide antimousse commercialisé sous ce nom par la Société BARLOCHER.

Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

1. Formulations :

Des exemples de formulations réalisées sont donnés dans le tableau suivant :

- 15 -

	Compo- sition 1	Compo- sition 2	Compo- sition 3	Compo- sition 4	Compo- sition 5
Poly Bd R 45 HT	100	100	100	100	100
Mélange de n- paraffine, avec n-octadécane > 60% LINPAR de CONDEA	250	-			
Kérosène (Kedrul 212 de TOTALFINAELF)			200	200	500
NYFLEX 820	-	200			
FASCAT 4220 CL (Dilaurate de dibutyl étain)	0,1	0,025	0,1	0,1	0,1
"No Air" liquid	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Isonate M 143 % NCO = 29,16	12,7	-		12,7	12,7
Ureflex MU 55 % NCO = 5,25		47,04	47,04		
NCO/OH	1,05	0,7	0,7	1,05	1,05

Mode opératoire :Composition 1 :

5 Le mélange Poly Bd R 45 HT / paraffine LINPAR 18-20 est dégazé à 80°C pendant 1 heure sous vide. Le mélange est ensuite refroidi à 50°C pour ajouter l'isocyanate Isonate M 143 puis laissé à 50°C pour que la réticulation se produise.

10

Composition 2 :

Le mélange Poly Bd R 45 HT / NYFLEX 820 est dégazé pendant 1 heure sous vide à température ambiante. Le prépolymère polyisocyanate est ensuite ajouté et la
15 réticulation s'opère à température ambiante.

Compositions 3-5 :

On mélange le Poly Bd R 45 HT et le kérosène sous agitation à température ambiante. Le prépolymère

- 16 -

polyisocyanate est ensuite ajouté et la réticulation s'opère à température ambiante.

2. Mesures de la conductivité thermique :

5

Les essais sont réalisés sur un appareillage de mesure de conductivité thermique de type FOX série 300 (DELTA) ou SOFT-K conformément à l'ASTM C518 et ISO 2581. Les mesures sont réalisées sur des échantillons de taille
10 30x30x2 cm placés entre la section supérieure (plaque froide) et la section inférieure (plaque chaude) de l'appareillage.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

15

	Plaque froide / Plaque chaude Température °C	Composi- tion 1	Composi- tion 2	Composi- tion 3	Composi- tion 4	Composi- tion 5
Lambda à 10°C W/m.k	0°C / 20°C	0,1276	0,136		0,139	0,125
Lambda à 25°C W/m.k	10°C / 40°C		0,1385	0,115	0,135	0,128

3. Conclusion :

20

Les valeurs de conductivité thermique obtenues montrent l'efficacité dans l'isolation thermique des compositions réticulables de l'invention.

Revendications

1. Utilisation d'une composition sous la forme de gel élastomère polyuréthane, pour l'isolation thermique de conduit pour le transport de matériaux, obtenu à partir d'une composition réticulable, par la réaction d'au moins un polyol et d'au moins un polyisocyanate en présence d'au moins une charge organique liquide chimiquement inerte vis-à-vis des polyisocyanates.
2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que la charge organique inerte est supérieure à 20% en poids du total de la composition.
3. Utilisation selon la revendication 2 caractérisée en ce que la charge organique inerte représente de 50 à 95% en poids du total de la composition.
4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la charge organique inerte est choisie parmi les huiles et résines et dérivés hydrocarbonés tels que :
 - les n- ou iso-paraffines en C₁₈-C₂₀, les paraffines chlorées,
 - les carburants lourds ou légers
 - les résines ou huiles naphténiques en C₅-C₁₂
 - les composés aromatiques et polyaromatiques substitués ou non, renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes
5. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que la charge organique neutre est une n-paraffine ou un mélange de n-paraffines.
6. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que la charge organique neutre est une résine naphténique comme le NYFLEX 820.
7. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que la charge organique neutre est un carburéacteur comme le kérosène.
8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyol est choisi

- 18 -

parmi les polyesters polyols, les polyéthers polyols et les polydiènes polyols.

9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que le polyol est un polydiène polyol.

5 10. Utilisation selon la revendication 9 caractérisée en ce que le polydiène polyol a une masse molaire moyenne en nombre au plus égale à 7 000 et, de préférence comprise entre 1 000 et 3 000, et présente une fonctionnalité allant de 1 à 5 et, de préférence, allant de 1,8 à 3.

10 11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que le polydiène polyol est un oligomère de diène conjugué hydroxytéléchélique.

12. Utilisation selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que le diène conjugué est le butadiène.

15 13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisée en ce que le polyisocyanate est un polyisocyanate aromatique ou cycloaliphatique ou un prépolymère d'isocyanate.

14. Utilisation selon la revendication 13 caractérisée en
20 ce que le polyisocyanate est le 4,4'-diphényl-méthane diisocyanate (MDI) ou un MDI polymérique.

15. Utilisation selon la revendication 12 caractérisée en ce que le polyisocyanate est un prépolymère d'oligomère de diène conjugué hydroxytéléchélique.

25 16. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition réticulable comprend en plus un ou plusieurs polyols de faible masse molaire.

17. Utilisation selon la revendication 16 caractérisée en
30 ce que ledit polyol de faible masse molaire a une masse molaire allant de 50 à 800.

18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport molaire NCO/OH est compris entre 0,5 et 2 et de préférence allant
35 de 0,65 à 1,20.

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition isolante comprend un catalyseur de réticulation.

20. Utilisation selon la revendication 19 caractérisée en ce que le catalyseur de réticulation est le dilaurate de dibutyl étain.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes caractérisée en ce que la composition isolante réticulée a un coefficient d'isolation thermique inférieur à 0,25 W/m.k.

22. Conduite sous-marine de transfert de produits
10 comprenant au moins une canalisation, éventuellement au moins une canalisation dite de service, une enveloppe tubulaire de protection dans laquelle passent lesdites canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation thermique caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique est constitué par une composition isolante sous
15 la forme d'un gel obtenu à partir d'une composition réticulable telle que définie pour l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 21.

23. Conduite de chauffage urbain, comprenant au moins une canalisation en PVC, transportant de l'eau chaude de la
20 centrale thermique vers les habitations, une enveloppe tubulaire en matière plastique, PVC ou polyéthylène, de protection dans laquelle passent lesdites canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation thermique caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique
25 est constitué par une composition isolante sous la forme d'un gel élastomère polyuréthane, composition telle que définie pour l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 21.

24. Procédé d'isolation thermique de conduit pour le
30 transport de matériaux à partir d'une composition isolante réticulable telle que définie pour l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 21, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) Mélange intime du composant polyol et du composant
35 charge isolante liquide de ladite composition isolante

- 20 -

- b) Ajout au mélange de l'étape a) du composant polyisocyanate de ladite composition isolante, avec mélange intime de tous les composants
- 5 c) Moulage par coulée ou injection du mélange résultant de l'étape b) dans l'interstice formée entre la surface extérieure du conduit et la surface intérieure de l'enveloppe protectrice
- d) Réticulation et solidification in situ pour obtenir le conduit isolé thermiquement prêt à l'emploi sur son lieu d'utilisation
- 10 25. Procédé selon la revendication 24 dans lequel les étapes c) de moulage et d) de réticulation sont réalisées dans un moule pour obtenir des pièces prémoulées d'isolation thermique pour conduit de transport de
- 15 matériaux liquides, et comprenant une étape e) d'assemblage de ces pièces prémoulées autour dudit conduit.
26. Pièces prémoulées d'isolation thermique de conduit obtenues suivant les étapes a), b), c) et d) du procédé
- 20 défini selon la revendication 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/69 C08G18/76 F16L59/14 C08L75/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G F16L C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 222 634 A (HUTCHINSON) 20 May 1987 (1987-05-20) page 2, line 21 -page 3, line 13 example 2	1,2, 8-14,18, 22-24
A	US 4 824 705 A (PERSSON STURE ET AL) 25 April 1989 (1989-04-25) column 1, line 43 -column 2, line 42 claims 1,4,5,8 -/--	22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2002

Date of mailing of the international search report

22/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-
national Application No
PCT/FR 01/03339

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 198351 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1983-848369 XP002171874 & JP 58 196227 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 15 November 1983 (1983-11-15) abstract ----- </p>	1-4, 8-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter al Application No

PCT/FR 01/03339

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0222634	A	20-05-1987	FR 2588208 A1 DE 222634 T1 EP 0222634 A1	10-04-1987 26-11-1987 20-05-1987
US 4824705	A	25-04-1989	SE 453939 B DK 420386 A GB 2180032 A NL 8602144 A NO 863502 A SE 8504115 A	14-03-1988 05-03-1987 18-03-1987 01-04-1987 05-03-1987 05-03-1987
JP 58196227	A	15-11-1983	JP 1641199 C JP 2055451 B	18-02-1992 27-11-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don internationale No
PCT/FR 01/03339

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08G18/69 C08G18/76 F16L59/14 C08L75/14		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08G F16L C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 222 634 A (HUTCHINSON) 20 mai 1987 (1987-05-20) page 2, ligne 21 -page 3, ligne 13 exemple 2 ---	1,2, 8-14,18, 22-24
A	US 4 824 705 A (PERSSON STURE ET AL) 25 avril 1989 (1989-04-25) colonne 1, ligne 43 -colonne 2, ligne 42 revendications 1,4,5,8 --- -/--	22
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 mars 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/03/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Neugebauer, U

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Donn Internationale No
PCT/FR 01/03339

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 198351 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1983-848369 XP002171874 & JP 58 196227 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 15 novembre 1983 (1983-11-15) abrégé ----- </p>	1-4, 8-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demi Internationale No
PCT/FR 01/03339

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0222634	A	20-05-1987	FR 2588208 A1 DE 222634 T1 EP 0222634 A1	10-04-1987 26-11-1987 20-05-1987
US 4824705	A	25-04-1989	SE 453939 B DK 420386 A GB 2180032 A NL 8602144 A NO 863502 A SE 8504115 A	14-03-1988 05-03-1987 18-03-1987 01-04-1987 05-03-1987 05-03-1987
JP 58196227	A	15-11-1983	JP 1641199 C JP 2055451 B	18-02-1992 27-11-1990